

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-521988

(P2004-521988A)

(43) 公表日 平成16年7月22日 (2004.7.22)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup> <b>C09D 183/04</b> <b>C09D 127/18</b> <b>C09D 183/02</b> <b>C09D 183/06</b> <b>C09D 183/07</b>	<b>F 1</b> C09D 183/04 C09D 127/18 C09D 183/02 C09D 183/06 C09D 183/07	テーマコード (参考) 4 J O 3 8
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 45 頁) 最終頁に続く		
(21) 出願番号 特願2003-502984 (P2003-502984) (86) (22) 出願日 平成13年2月8日 (2001.2.8) (85) 翻訳文提出日 平成14年8月23日 (2002.8.23) (86) 国際出願番号 PCT/US2001/040051 (87) 国際公開番号 W02002/100151 (87) 国際公開日 平成14年12月19日 (2002.12.19) (31) 優先権主張番号 60/185,367 (32) 優先日 平成12年2月28日 (2000.2.28) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 502308491 アドシル・エルシー アメリカ合衆国フロリダ州32137バー ムコースト・スイート1-ケイ・ハーグロ ープグレイド1 (74) 代理人 100060782 弁理士 小田島 晋吉 (72) 発明者 シャツト, ジョン・ビー アメリカ合衆国メリーランド州20905 シルバースプリング・ビーチストーンコー ト2403 最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 シラン類および金属アルコレート類から製造される非水性コーティング組成物

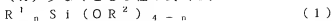
## (57) 【要約】

(A) 少なくとも1種のシラン、例えばフェニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、並びに (B) ビニルトリアセトキシシランおよび／またはコロイド状水酸化アルミニウムおよび／または少なくとも1種の金属アルコレートを混合することにより非水性コーティング組成物が得られる。任意の添加剤はオルト珪酸エチル、ポリ珪酸エチルまたは低級アルカノール中のコロイド状シリカおよび低級アルカノール中に溶解させてもよい有機酸を包含する。実質的に透明である硬い耐腐食性コーティングが得られる。これらのコーティングは金属または非金属表面に適用することができる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

(A) 少なくとも1種の式(1)



〔式中、 $R^1$ は低級アルキル基、アリール基、またはビニル、アクリル、アミノ、メルカプト、もしくは塩化ビニル官能基の少なくとも1つを含有する官能基を表し、

$R^2$ は低級アルキル基を表し、そして

$n$ は1～2の数である〕

のシラン、並びに

(B) a. ビニルトリアセトキシシランおよび/または

b. コロイド状水酸化アルミニウムおよび/または

c. 少なくとも1種の式(2)



〔式中、 $M$ は $m$ 価の金属を表し、

$R^3$ は低級アルキル基を表し、そして

$m$ は2～4の数である〕

の金属アルコレート

よりなる群から選択される少なくとも1種の化合物

を混合することにより製造される、コンクリート、金属および非金属基質のコーティング用に有用な非水性コーティング組成物。

## 【請求項2】

(C) オルト珪酸メチル、オルト珪酸エチル、ポリ珪酸エチルおよび低級アルコール中に分散されたコロイド状シリカよりなる群から選択される少なくとも1種のシリケート成分をさらに含んでなる、請求項1に記載の非水性組成物。

## 【請求項3】

(D) ホウ酸および低級アルコール中に溶解されたホウ酸よりなる群から選択される酸成分をさらに含んでなる、請求項1に記載の非水性組成物。

## 【請求項4】

$R^1$ が $\gamma$ -グリシジルオキシプロピルを表す少なくとも1種のシラン化合物が混合物中に存在する式(1)のシラン化合物の混合物を含んでなる、請求項1に記載の非水性組成物。

## 【請求項5】

(E) 微細分割状の固体潤滑剤をさらに含んでなる、請求項1に記載の非水性組成物。

## 【請求項6】

式(1)において、 $R^1$ がメチル、エチル、プロピル、フェニル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、 $\gamma$ -グリシジルオキシプロピル、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピル、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルまたはアミノプロピルを表す、請求項1に記載の非水性組成物。

## 【請求項7】

(B) ビニルトリアセトキシシランが存在する、請求項1に記載の非水性組成物。

## 【請求項8】

(B) コロイド状水酸化アルミニウムが存在する、請求項1に記載の非水性組成物。

## 【請求項9】

式(2)の金属アルコレートが存在する、請求項1に記載の非水性組成物。

## 【請求項10】

式(2)の金属アルコレートがチタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、亜鉛ジイソプロポキシド、亜鉛ジ-n-ブトキシド、カルシウムジイソプロポキシド、カルシウムジイソブトキシド、ホウ素トリイソプロポキシド、およびホウ素トリイソブトキシドよりなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含んでなる、請求項9に記載の非水性組成物。

## 【請求項 11】

成分(A)がメチルトリメトキシシランおよびフェニルトリメトキシシランの混合物を含んでなる、請求項1に記載の非水性組成物。

## 【請求項 12】

成分(B)がチタン酸テトラプロボキシを含んでなる、請求項11に記載の非水性組成物。

## 【請求項 13】

約15～約20重量部のメチルトリメトキシシラン、約1～約5重量部のフェニルトリメトキシシランおよび約0.2～約0.5重量部のチタン酸テトライソプロボキシを含んでなる、請求項12に記載の非水性組成物。

## 【請求項 14】

成分(A)がメチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシランおよびN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランの混合物を含んでなる、請求項1に記載の非水性組成物。

## 【請求項 15】

(C)オルト珪酸メチル、オルト珪酸エチル、ポリ珪酸エチルおよび低級アルコール中に分散されたコロイド状シリカよりなる群から選択される少なくとも1種のシリケート成分、並びに(D)ホウ酸および低級アルコール中に溶解されたホウ酸よりなる群から選択される酸成分をさらに含んでなる、請求項1に記載の非水性組成物。

## 【請求項 16】

(F)水酸化カルシウムをさらに含んでなり、そして成分(A)が一方のシラン化合物中のR<sup>1</sup>が低級アルキル基であり且つ他方のシラン化合物中のR<sup>1</sup>がアリール基であるような少なくとも2種の式(1)のシラン化合物の混合物を含んでなる、請求項1に記載の非水性組成物。

## 【請求項 17】

成分(A)がメチルトリメトキシシランおよびフェニルトリメトキシシランの混合物を含んでなり、そして成分(C)が部分的に加水分解された珪酸テトラエチルを含んでなる、請求項16に記載の非水性組成物。

## 【請求項 18】

(G)低級アルコール溶媒をさらに含んでなる、請求項17に記載の非水性組成物。

## 【請求項 19】

成分(A)が式R<sup>1</sup>Si(OR<sup>2</sup>)<sub>3</sub>〔式中、R<sup>1</sup>は低級アルキル基でありそしてR<sup>2</sup>はメチル基である〕のシランおよびフェニルトリメトキシシランの混合物を含んでなり、そして

(C)オルト珪酸メチル、オルト珪酸エチル、ポリ珪酸エチルおよび低級アルコール中に分散されたコロイド状シリカよりなる群から選択されるシリケート、並びに(D)ホウ酸および低級アルコール中に溶解されたホウ酸よりなる群から選択される酸をさらに含んでなる、請求項15に記載の非水性コーティング組成物。

## 【請求項 20】

成分(B)がチタンアルコレートを含んでなる、請求項15に記載の非水性コーティング組成物。

## 【請求項 21】

成分(B)がチタンアルコレートを含んでなりそして成分(D)がホウ酸を含んでなる、請求項20に記載の非水性コーティング組成物。

## 【請求項 22】

成分(C)がオルト珪酸エチルおよびポリ珪酸エチルの少なくとも1種を含んでなる、請求項15に記載の非水性コーティング組成物。

## 【請求項 23】

メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、チタン酸テトライソプロボキシ、ポリ珪酸エチル、およびホウ酸の混合物を含んでなる、請求項15に記載の非水性コ

ーティング組成物。

【請求項 24】

約 15～約 20 重量部のメチルトリメトキシシラン、約 1～約 5 重量部のフェニルトリメトキシシラン、約 0.2～約 0.5 重量部のテトライソプロポキシチタン、約 0.2～約 1 重量部のポリ珪酸エチル、および約 0.1～約 1 重量部のホウ酸を含んでなる、請求項 23 に記載の非水性コーティング組成物。

【請求項 25】

(D) ホウ酸および低級アルカノール中に溶解されたホウ酸よりなる群から選択される酸成分をさらに含んでなり、そして成分 (A) が式 (1) のシラン化合物の混合物を含んでなり、ここで該混合物が  $\gamma$ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランを包含する、請求項 1 に記載の非水性コーティング組成物。

【請求項 26】

(C) オルト珪酸メチル、オルト珪酸エチル、ポリ珪酸エチルおよび低級アルカノール中に分散されたコロイド状シリカよりなる群から選択されるシリケート成分をさらに含んでなる、請求項 25 に記載の非水性コーティング組成物。

【請求項 27】

成分 (A) が式  $R^1 Si(OR^2)_3$  [式中、 $R^1$  は低級アルキル基でありそして  $R^2$  はメチル基である] のシランおよびフェニルトリメトキシシランの混合物を含んでなる、請求項 25 に記載の非水性コーティング組成物。

【請求項 28】

成分 (B) がチタンアルコレートを含んでなる、請求項 25 に記載の非水性コーティング組成物。

【請求項 29】

成分 (A) がメチルトリメトキシシランおよびフェニルトリメトキシシランの混合物を含んでなり、成分 (B) がチタン酸テトライソプロポキシを含んでなり、そして成分 (D) がホウ酸を含んでなる、請求項 25 に記載の非水性コーティング組成物。

【請求項 30】

約 15～約 20 重量部のメチルトリメトキシシラン、約 1～約 5 重量部のフェニルトリメトキシシラン、約 0.2～約 0.5 重量部のチタン酸テトライソプロポキシ、約 0.1～約 1 重量部のホウ酸、および約 0.3～約 3 重量部の  $\gamma$ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランを含んでなる、請求項 29 に記載の非水性コーティング組成物。

【請求項 31】

成分 (C) がオルト珪酸エチルを含んでなる、請求項 29 に記載の非水性コーティング組成物。

【請求項 32】

約 15～約 20 重量部のメチルトリメトキシシラン、約 1～約 5 重量部のフェニルトリメトキシシラン、約 0.2～約 0.5 重量部のチタン酸テトライソプロポキシ、約 0.2～約 1 重量部のオルト珪酸エチル、約 0.1～約 1 重量部のホウ酸、および約 0.3～約 3 重量部の  $\gamma$ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランを含んでなる、請求項 31 に記載の非水性コーティング組成物。

【請求項 33】

(F) 微細分割状の固体潤滑剤をさらに含んでなる、請求項 1 に記載の非水性コーティング組成物。

【請求項 34】

成分 (A) が式  $R^1 Si(OR^2)_3$  [式中、 $R^1$  は低級アルキル基でありそして  $R^2$  はメチル基である] およびフェニルトリメトキシシランの混合物を含んでなる、請求項 33 に記載の非水性コーティング組成物。

【請求項 35】

成分 (B) がチタンアルコレートを含んでなる、請求項 33 に記載の非水性コーティング組成物。

10

20

30

40

50

## 【請求項 36】

成分 (F) がグラファイト、二硫化モリブデン、ポリテトラフルオロエチレンおよびそれらの混合物よりなる群から選択される、請求項 33 に記載の非水性コーティング組成物。

## 【請求項 37】

成分 (A) がメチルトリメトキシシランおよびフェニルトリメトキシシランの混合物を含んでなり、成分 (B) がチタン酸テトラブトキシおよびチタン酸テトライソプロポキシの少なくとも 1 種を含んでなる、請求項 36 に記載の非水性コーティング組成物。

## 【請求項 38】

約 15 ～ 約 20 重量部のメチルトリメトキシシラン、約 1 ～ 約 5 重量部のフェニルトリメトキシシラン、約 0.2 ～ 約 0.5 重量部の少なくとも 1 種の金属アルコレート、および約 2.5 ～ 約 20 重量部の微細分割状の固体潤滑剤を含んでなる、請求項 37 に記載の非水性コーティング組成物。

## 【請求項 39】

成分 (A) がメチルトリメトキシシランおよびブチルトリメトキシシランの混合物を含んでなる、請求項 1 に記載の非水性コーティング組成物。

## 【請求項 40】

成分 (A) がフェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシランおよびジフェニルジメトキシシランの混合物を含んでなる、請求項 1 に記載の非水性コーティング組成物。

## 【請求項 41】

成分 (A) がメチルトリメトキシシランおよびジメチルジメトキシシランの混合物を含んでなる、請求項 1 に記載の非水性コーティング組成物。

## 【請求項 42】

成分 (A) がメチルトリメトキシシランおよびフェニルトリメトキシシランの混合物を含んでなり、そして成分 (B) が (1) ビニルトリアセトキシシランを含んでなる、請求項 1 に記載の非水性コーティング組成物。

## 【請求項 43】

成分 (A) がメチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシランおよび N- (2-アミノエチル) -3-アミノプロピルトリメトキシシランの混合物を含んでなる、請求項 1 に記載の非水性コーティング組成物。

## 【請求項 44】

成分 (A) がメチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシランおよび N- (2-アミノエチル) -3-アミノプロピルトリメトキシシランの混合物を含んでなり、そして成分 (B) が (i) ビニルトリアセトキシシランを含んでなる、請求項 1 に記載の非水性コーティング組成物。

## 【請求項 45】

成分 (A) がメチルトリメトキシシランおよびジフェニルジメトキシシランの混合物を含んでなる、請求項 1 に記載の非水性コーティング組成物。

## 【請求項 46】

成分 (A) がメチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシランおよび N- (2-アミノエチル) -3-アミノプロピルトリメトキシシランの混合物を含んでなり、そして成分 (B) がビニルトリアセトキシシランを含んでなる、請求項 1 に記載の非水性コーティング組成物。

## 【請求項 47】

成分 (B) がチタンまたはアルミニウムのアルコレートを含んでなる、請求項 1 に記載の非水性コーティング組成物。

## 【請求項 48】

成分 (B) がチタン酸テトラブトキシ、チタン酸テトライソプロポキシ、およびアルミン酸トリイソプロポキシよりなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物を含んでなる、請求項 47 に記載の非水性コーティング組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

関連出願のクロスリファレンス

本出願は、2000年2月28日に出版された暫定出願番号60/185,367からの優先権を主張する。

発明の背景発明の分野

本発明は保護コーティング組成物に関する。より特に、本発明は種々の基質に適用された時に硬い耐腐食性コーティングを与える非水性のオリゴマー状珪素コーティング組成物に関する。組成物およびそれらから製造されるコーティングは実質的に透明である。

先行技術の論議

米国特許第3,944,702号、第3,976,497号、第3,986,997号および第4,027,073号は、コロイド状シリカおよびヒドロキシル化されたシルセスキオキサンのアルコール-水媒体中の酸分散液であるコーティング組成物を記載している。

【0002】

U. S. 4,113,665は、結合剤の主要部分が酸性溶液中でトリアルコキシシラン類（例えば、メチルトリエトキシシラン）を脂肪族ポリオール類、シリコン類または両者と反応させることにより製造される結合剤をベースとした化学的に耐性がある周囲条件下で硬化可能なコーティングを開示している。バリウム充填剤、例えばメタホウ酸バリウム、を加えて二酸化硫黄に対する耐性を与えることができる。酸化亜鉛または金属状亜鉛をさらなる耐腐食性のために含むことができる。これらの組成物は、例えば鋼製石油タンク、コンクリート、ガラス質(vitreous)表面に、噴霧により適用することができる。

【0003】

U. S. 4,413,086は、ある種の親水性有機ポリカルビノール類および有機珪素物質、例えば、オルガノシラン、硬化剤（例えば、アミノプラスチック樹脂）、有機溶媒（任意）、本質的に反応しないポリオール（任意）、本質的に反応しない加水分解されそして縮合されたオルガノシラン（任意）、水（任意）および顔料（任意）の間の反応生成物であるオルガノシラン-ポリオールを含有する水で還元可能な(reducible)コーティング組成物を記載している。

【0004】

U. S. 4,648,904は、(a)メチルトリメトキシシランを包含する加水分解可能なシラン、(b)界面活性剤（例えば、表1、4欄）および(c)水の水性乳化液を記載している。これらのコーティングはメーソンリーを撥水性にするために使用できる。

【0005】

U. S. 5,275,645は、上記のU. S. 4,113,665の酸で触媒作用を受けるオルガノシランコーティング組成物に対する改良を与えることを主張している。この特許によると、アミン触媒および有機金属触媒を用いて、Si-O結合を有するオルガノシラン類を含有するコーティング組成物から周囲温度で保護コーティングが得られる。

【0006】

U. S. 5,879,437は、組成物の非揮発分含有量を基準として40-90重量%の割合で存在する珪酸テトラアルキルまたはその単量体状もしくはオリゴマー状の加水分解生成物および非揮発分の10-60重量%を酸化物が構成するような量の含水酸化物ゾル(タイプAまたはタイプB)を含有するコーティング組成物を記載している。特許権者によると、このコーティング組成物は固体表面、例えば一般的には銅、チタン、銅、亜鉛、および特にアルミニウムを包含する金属、の予備処理に適しており、その後潤滑剤の存在下または不存在下で適用されるコーティング、例えば塗料、ワニス、ラッカー、または接着剤に対する予備処理された表面の付着性質を改良する。

【0007】

U. S. 5,939,197は、ゾル-ゲルコーティングされた金属、特にチタンおよび

10

20

30

40

50

アルミニウム合金、を記載している。ゾルゲルコーティングは、金属表面における混成有機金属結合剤により、金属と有機マトリックス樹脂または接着剤との間の付着性を改良するための界面を与える。ゾルは好ましくは安定化されたアルコキシジルコニウム有機金属塩、例えばテトラローリープロポキシジルコニウム、およびオルガノシラン結合剤、例えば３－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、と酢酸触媒との希溶液である。

【0008】

U. S. 5, 954, 869は、１個もしくはそれ以上の加水分解可能な基を有するオルガノシランを少なくとも２個のヒドロキシル基を含有するポリオールと混合することにより得られる水で安定化されたオルガノシラン類からの抗微生物コーティングを開示している。この特許は可能性のある用途および最終的な使用の広範囲の開示を、例えば、４欄、35-53行；23-25欄に包含する。

【0009】

U. S. 5, 959, 014は、延長された貯蔵寿命を有すると主張されているオルガノシランコーティングに関する。式  $R_n SiX_{4-n}$  ( $n=0-3$ ,  $R$ =加水分解不能な基、 $X$ =加水分解可能な基) のオルガノシランを、少なくとも３個のヒドロキシル基のうち少なくとも任意の２個が少なくとも３個の中間原子により分離されているような少なくとも３個のヒドロキシル基を含有するポリオールと反応させる。

【0010】

私の最近発行された米国特許第5, 929, 129号には、単独または少量の他のシラノール、例えば、ガンマ－グリシジルオキシシラノールとの混合物状の、(モノメチルアルコキシシランの加水分解により得られる)モノメチルシラノールの部分的縮合物の水性－アルコール性分散液により提供される耐腐食性コーティングが記載されており、ここで反応は典型的にはアルカリ土類金属酸化物からの２価金属イオン、例えば  $Ca^{+2}$ 、により触媒作用を受ける。これらのコーティングは、例えば、ボート船体、例えばアルミニウム船体への適用時に、それらは長期間にわたる塩水からの腐食防止において非常に有効である。

【0011】

米国特許第4, 463, 114号は、1-95重量％がヒドロキシオルガノシランの加水分解産物であってよく且つ50重量％までがシラノール化合物であってよい水性ヒドロキシオルガノシラン組成物をベースとした帯電防止性フィルムを開示している。

【0012】

米国特許第4, 804, 701号は、金属表面上で、特にプライマーとして、高付着性の層を構成するために適する、結合剤として作用するアミノまたはヒドロキシルポキシ酸類と錯形成された (complexed) アルコキシシランおよびカチオンとしてのマグネシウムおよび／またはアルミニウムを含有する塩基性 pH を有する水性分散液中の非素化重合体をベースとした組成物を開示している。

【0013】

米国特許第4, 871号は、鉱物基質にマトリックス重合体を結合する際に使用されるイオノマー性シラン結合剤を開示している。

#### 発明の要旨

本発明は、金属用の腐食抑制コーティングとして適する組成物、並びにコンクリートおよびファイバグラス強化プラスチック用の水拡散抑制コーティングを提供する。コーティング組成物は、例えば、固体または液体の食品および飲料を含有するアルミニウムおよび銅箔に適用することができる。

【0014】

本発明はまた、金属および非金属表面に適する耐摩耗性コーティング組成物も提供する。

【0015】

別の面では、本発明は共重合体状シリコン層によりオーバーコーティングされている金属表面に対して化学結合により固定された透明で且つ非浸透性のガラスまたはシリカ層を提供する。

10

20

30

40

50

【0016】

具体的な態様では、本発明はコンクリートをコーティングするのに適するコーティング組成物を提供する。

【0017】

本発明の別の具体的な態様は、塩水環境において表面を耐腐食性にするための、船舶表面、例えばアルミニウムボート船体、並びに船舶環境で見られる雑多な黄銅、青銅および銅製の固定具に適するコーティング組成物である。

【0018】

本発明のさらに別の態様では、ガラス基質用の透明で硬く強く付着する耐腐食性コーティングを与える際にそして金属基質用の透明で硬く光沢があり且つ滑らかな（つるつるしたまたはワックス状の）付着性の耐腐食性コーティングを与えるために特に有効である非水性コーティング組成物が提供される。

10

【0019】

本発明のこれらの種々の態様は、

(A) 少なくとも1種の式(1)



〔式中、 $R^1$ は低級アルキル基、フェニル基、またはビニル、アクリル、アミノ、メルカプト、もしくは塩化ビニル官能基の少なくとも1個を含有する官能基を表し、

$R^2$ は低級アルキル基を表し、そして

$n$ は1～2の数である〕

20

のシラン、並びに

(B) (i) ビニルトリアセトキシシランおよび/または

(ii) コロイド状酸化アルミニウムおよび/または

(iii) 少なくとも1種の式(2)



〔式中、 $M$ は $m$ 価の金属を表し、

$R^3$ は低級アルキル基を表し、そして

$m$ は2～4の数である〕

の金属アルコレート

よりなる群から選択される少なくとも1種の化合物

30

を混合することにより製造される、コンクリート、金属および非金属基質を包含する種々の基質のコーティングに適する非水性コーティング組成物により達成できる。

【0020】

銅用のコーティング組成物を与えるために特に適する本発明の態様は、以上で示された成分(A)および(B)並びに下記の成分(C)および(D)を混合することにより製造される非水性コーティング組成物により達成できる：

(C) オルト珪酸メチル、オルト珪酸エチル、ポリ珪酸エチルおよび低級アルコール中に分散されたコロイド状シリカよりなる群から選択される少なくとも1種のシリカ成分、並びに

(D) ホウ酸および低級アルコール中に溶解されたホウ酸よりなる群から選択される酸成分。

40

【0021】

アルカリ金属シリケートコーティングをオーバーコーティングするために特に適する本発明の態様は、 $R^1$ が $\gamma$ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシを表す少なくとも1種のシラン化合物が混合物中に存在するような式(1)のシラン化合物の混合物が使用されるという条件で、以上で示された成分(A)、(B)および(D)を混合することにより製造される非水性コーティング組成物により提供することができる。

【0022】

非付着性表面を与えるために特に適する本発明の態様は、以上で示された成分(A)および(B)並びに(E)微細分粒状の固体潤滑剤を混合することにより製造される非水性コ

50



ーティング組成物により達成できる。

#### 【0023】

ガラス基質用の透明で硬いコーティングおよび金属基質用の滑らかな光沢のあるコーティングを提供するための本発明の態様は、一方のシラン化合物中の  $R^1$  が低級アルキルであり且つ他方のシラン化合物中の  $R^1$  がアリール、特にフェニル、である式(1)のシラン化合物の混合物を使用することにより製造できる。この組成物は少量の(F)ガラス上で摩耗剤およびエッチング剤として機能する水酸化カルシウムおよびシリケート成分(C)、好ましくは、部分的に加水分解されたシリケート、特に珪酸テトラエチルの加水分解生成物、をさらに含んでいてもよい。

#### 詳細な記述および好ましい態様

本発明の非水性コーティング組成物は、オリゴマー状シロキサン結合剤および加水分解を促進し且つシロキサン網目構造の一体部分となりうる触媒からなる非水性コーティング組成物として広義に記載することができる。

#### 【0024】

本発明の組成物は、成分を単一容器の中で簡単な混合により一緒にすることにより製造できる。受理し易い(receptive)基質に適用される時に、混合物はその上で加水分解しそして強い付着性のフィルムコーティングを同時に生成しながら基質に化学的に結合する。フィルム生成剤の混合物が適用時に水を含まないため、混合で一溶液系(one container system)を形成しそして貯蔵寿命は問題にならない。硬化後の粘着性のない状態の達成はほとんどの調合物に関して約2時間以内に起きうる。しかしながら、成分が周囲水分と反応するため、実際の混合および使用前のそのような水分との接触を回避するように注意を払うべきである。水分回避のための従来技術、例えば、真空包装、密封などを利用することができる。

#### 【0025】

非水性コーティング組成物は、基質の受理し易い表面に適用される時に、硬い耐摩耗性の柔軟なそして一般的には透明で且つ耐腐食性の表面コーティングを生成するであろう。組成物はいずれかの適当な技術、例えば噴霧、浸漬、ブラシ塗り、ワイピングなどにより、自動的または手動的アプリケーションを用いて適用することができる。混合物は金属表面に化学的に結合する能力および選択された誘電体(dielectrics)を有するため、コーティング組成物を適用する前に適切な表面製造を行うべきである。約15%より多くない珪酸エチルを含有する混合物には蒸気脱脂が有用である。それより多い水準では、グリッドプラスティングおよび/または場合により組成物自体に包含されていてもよい酸性クリーニング剤を用いる処理が必要となるかもしれない。本発明のほとんどの態様は2時間以内に粘着性がなくなる。例えば熱を約80℃程度まで適用することにより硬化を促進させる。

#### 【0026】

生じたコーティングされた製品は強く付着する無孔性の透明な保護表面コーティングを有し、それらは基質の多孔性によっては、滑らかな表面材料、例えば、金属に関する表面下約数ミルから多孔性基質、例えば、コンクリート、の全部または大部分まで及ぶ。

#### 【0027】

式(1)のシラン類では、 $R^1$  はアルキル、好ましくは、 $C_1 - C_6$  アルキル基(この基は直鎖状、環状もしくは分枝鎖状のアルキルであってよい)、例えばメチル、エチル、n-もしくはイソプロピル、n-もしくはイソブチル、n-ペンチル、シクロヘキシルなど、好ましくは  $C_1 - C_4$  アルキル基、最も好ましくはメチル、エチル、プロピルまたはブチル基、アリール、例えばフェニル、または1個もしくは複数の官能基、例えばビニル、アクリル、メタクリル、アミノ、メルカプトもしくは塩化ビニル官能基、例えば、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、 $\gamma$ -グリシジルオキシプロピル、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピル、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル、アミノプロピルなどであり、そして各  $R^2$  は、独立して、アルキル基(すなわち  $C_1 - C_6$  直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル基、好ましくは  $C_1 - C_4$  アルキル基、例えばメチル基)である。

10

20

30

40

50

## 【0028】

R<sup>1</sup> がアルキル基またはアリール基でありそして n が 1 である式 (1) のシラン類の例として、例えば、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、好ましくはメチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、およびそれらの混合物が挙げられる。R<sup>1</sup> が官能基である場合には、例えば、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、n-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、γ-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランなど、並びに以下に記載されるアミノシラン触媒のいずれかが挙げられる。

## 【0029】

n が 2 である場合には、シラン化合物は、例えば、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、メチル-γ-グリシジルオキシプロピル-ジメトキシシランなどが挙げられる。

## 【0030】

ここで使用される表現「官能基」は、加水分解可能であって基質（例えば、金属）自体またはコーティング組成物の中もしくはそれからの他の反応性成分と、縮合反応以外で、反応するであろう反応性の基（例えば、反応性水素）をその場で (in situ) 与えるようなヒドロキシル以外の（アルコキシ、アリールオキシなどを包含する）いずれかの基を包含することを意図する。当該技術で既知であるように、官能基は、(OR<sup>2</sup>) 基の加水分解による）ヒドロキシル基に加えて、三次元または架橋結合された構造を生成する傾向がある。

## 【0031】

さらに、本発明の種々の態様では、2 種もしくはそれ以上の式 (1) のシラン化合物の混合物を使用することがしばしば好ましい。少なくともフェニルトリメトキシシランおよびメチルトリメトキシシランの混合物がしばしば特に好ましい。

## 【0032】

一般的には、式 (1) のシラン化合物の合計量は、組成物の合計重量を基準として、約 50～約 99.6 重量%、好ましくは約 60～約 98 重量%、より好ましくは約 70～約 97.5 重量%の範囲内に入るであろう。

## 【0033】

成分 (B) はシラン成分 (A) のための触媒として機能する。下記の式 (2)：



【式中、M は m 価の（すなわち、元素の周期律表の I I I A、I V A、I I B または I V B 族からの）金属、例えば、ホウ素、チタン、アルミニウム、インジウム、イットリウム、セリウム、ランタン、珪素、錫、ハフニウムなどである】

により表される金属アルコレート類 (B) (i) に関しては、ホウ素、アルミニウムおよびチタンがこれらの金属のアルコキシド類がより容易に商業的に入手可能でありかつ無毒である傾向があるため特に好ましい。

## 【0034】

R<sup>3</sup> は低級アルキル基、例えば、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル基、好ましくは C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> アルキル基、最も好ましくは、イソプロピル、イソブチルまたは n-ブチルである。

## 【0035】

式 (2) の金属アルコレート類の具体的な例としては、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> アルカノール類の金属

10

20

30

40

50

アルカノール類、例えば、チタンテトライソプロポキシド（チタン酸テトライソプロポキシと称することもできる）、チタンテトラブトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、亜鉛ジイソプロポキシド、亜鉛ジ-n-ブトキシド、カルシウムジイソプロポキシド、カルシウムジイソブトキシド、ホウ素トリイソプロポキシド、ホウ素トリイソブトキシドなどが挙げられる。

【0036】

さらに、例えば、 $AlTi$ 、 $AlZr$ 、 $AlY$ 、 $MgAl$ 、 $MgTi$ 、 $MgZr$ などの二重金属アルコレート類も使用できる。

【0037】

2種もしくはそれ以上の金属アルコレート類の混合物、並びに1種もしくは複数の金属アルコレートとビニルトリアセトキシシランおよび／またはコロイド状水酸化アルミニウムとの混合物、またはビニルトリアセトキシシランとコロイド状水酸化アルミニウムとの混合物も成分(B)として使用できる。

【0038】

3価および4価金属イオンは不溶性の（水およびアルカリ）珪酸鉄を生成する傾向があるが、2価金属の生成物は可溶性である傾向があるため、鋼に適用されるコーティング組成物用には3価および4価金属イオンの存在が特に有用である。

【0039】

チタン酸テトライソプロポキシが成分(B)として特に好ましい。

【0040】

一般的には、成分(B)の合計量は、組成物の合計重量を基準として、約0.4～約10重量%、好ましくは、約0.6～約4重量%、の範囲内であろう。

【0041】

特定の用途によっては、1種もしくはそれ以上の追加成分を本発明の組成物に加えることができる。例えば、鋼表面に対するコーティング組成物の適用の場合には、成分(C)および(D)を包含することが好ましい。

【0042】

成分(C)は、オルト珪酸メチル、オルト珪酸エチル、ポリ珪酸エチルまたはコロイド状シリカであってよいシリカ成分である。これらのシリケート類は、例えば、約28%～約52%のシリカとなるまで加水分解されてもよい。これに関しては、調節された加水分解にかけられて、珪酸テトラエチル(TEOS)と約20%～約60%のポリジエチキシランオリゴマー類との混合物を与えるようなTEOSが特に好ましい。例えば、50%加水分解生成物はここでは「ポリジエチキシラン(50%)」と称することができる。コロイド状シリカが使用される場合には、それは適当な溶媒媒体、好ましくは低級アルカノール、例えばイソプロパノール、中に存在するであろう。

【0043】

一般的には、使用時にはシリケート成分(C)の合計量は、全組成物を基準として、0.1～約50重量%、好ましくは0.4～約45重量%、より好ましくは、約2～約44重量%、の範囲内に入るであろう。

【0044】

成分(D)は無機酸、特にホウ酸 $H_3BO_3$ であり、これは溶媒、例えば低級 $C_1-C_6$ 、好ましくは $C_1-C_4$ ）、アルコール、例えばイソプロパノールの中に溶解させることができる。しかしながら、他の無機酸類、例えば亜磷酸 $H_3PO_3$ をホウ酸の一部または全部の代わりに使用することもできる。しかしながら、ある場合には、脂肪族酸類、例えば低級アルカン酸類、例えば、蟻酸、酢酸、プロパン酸、酪酸、特に酢酸、を安全性および価格の理由のために使用することができる。

【0045】

存在する時には、ホウ酸成分(D)の適量は一般的には、組成物の合計重量を基準として、約5～約50重量%、好ましくは約8～約40重量%の範囲内であろう。

【0046】

10

20

30

40

50

アルカリ金属珪酸塩コーティング用のオーバーコーティングとしての適用に関しては、本発明のコーティング組成物は好ましくは式(1)の成分(A)シランを包含し、それらはγ-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランおよび少なくとも1種の他の式(1)のシラン、特にメチルトリメトキシシランまたはメチルトリメトキシシランとフェニルトリメトキシシランの混合物を包含するであろう。成分(D)であるホウ酸(または低級アルカノール中のその溶液)も普通は包含されるであろう。成分(C)のシリケートが組成物中に存在してもよい。γ-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランの適量是一般的には、全組成物を基準として、約2~約25重量%、好ましくは約5~20重量%、の範囲内に入るであろう。普通は、シリケートオーバーコーティングを生成するための式(1)のシラン化合物の合計量は式(1)のシランに関して先に特定された範囲内に入るであろう。

#### 【0047】

非付着性の耐腐食性表面を生成するためのコーティング組成物の使用に関しては、微細分割状の固体潤滑剤、例えば、グラファイト、二硫化モリブデン、ポリテトラフルオロエチレンなどである成分(E)を使用することができる。これらの固体潤滑剤の混合物も有用である。

#### 【0048】

存在する時には、成分(E)である固体潤滑剤の量は、全組成物を基準として、約5~約40重量%、好ましくは約7~30重量%、特に約10~約28重量%、の範囲内に入るであろう。これらの範囲内では、(例えば、コーティングされた表面を例えば海洋有機体、例えば、甲殻動物、藻など、有機物質、例えば、油、グリース、塗料、インキなどの付着に対して耐性にするための)所望する耐付着度が、組成物の他の望ましい性質または硬化性を損なわずに、得られるであろう。

#### 【0049】

透明な硬くそして光沢のある仕上げ、例えば、ガラスまたは鋼用の、を与えるためのコーティング組成物の場合には、摩耗剤およびエッチング剤として作用する成分(F)である水酸化カルシウムおよび成分(C)であるシリケートを、式(1)に従うトリートメントもしくはジエーリアルオキシシラン類とトリートメントもしくはジエーリアルオキシシラン類、好ましくはトリアルコキシシランとトリエーリアルオキシシラン、の混合物の他に包含することが好ましい。この場合、(F)水酸化カルシウムの量は、成分(A)、(B)、(C)、(D)、(E)および(F)の合計重量を基準として、適切には約0.1~約5重量部、好ましくは約0.5~約3重量部、特に約0.8~約2.5重量部の範囲であろう。

#### 【0050】

本発明の非水性組成物はしばしば溶媒を添加せずに、または別の構成成分の成分、例えば、(C)低級アルカノール中のシリカ分散液、(D)低級アルカノール中のホウ酸溶液などとしてのみ加えられる溶媒を用いて調合されるが、(G)溶媒を別個に加えることにより当該組成物を溶媒をベースとした組成物として調合することも範囲内である。本発明の組成物中に存在する時には、別個にまたは別の構成成分の一部として加えられていても、溶媒の合計量は普通は、組成物の合計重量を基準として、約0~100重量部、好ましくは約0~約80重量部、の範囲内に入るであろう。特に、スポンジまたは布を用いるワイピングによりコーティングの適用を促進するためのガラス用の硬く透明なそして光沢のある耐腐食性コーティングを与える調合物の場合には溶媒(G)が包含されるであろう。

#### 【0051】

有機溶媒の例として、低級アルカノール、例えば、 $C_2 - C_4$  アルカノール類、好ましくはイソプロパノールが挙げられる。他の有機溶媒、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチルなども使用することができる。

#### 【0052】

一般的には、有機溶媒、例えば低級アルカノール、の合計量は、成分(A)-(F)の合計重量を基準として、0~約50重量%、好ましくは0~約30重量%、の範囲内に入るであろう。しかしながら、例えば光沢のあるガラスおよび金属コーティング組成物のよう

10

20

30

40

50

なある場合には、特に例えばコーティング組成物をエロゾルもしくはミスト状で噴霧することにより適用するかまたはそうでなくより低い粘度が望ましい場合には、実質的にそれより多い量が簡便でありうる。

#### 【0053】

本発明によると、硬く光沢のある耐腐食性フィルムを与えるる非水性組成物は種々の基質、例えばガラス窓（特に、ガラス窓の外側表面）上に、または自動車の塗装された仕上げに、ブラシ、スポンジ、または柔らかい布でワイピングすることにより付与できる。アルコールを蒸発させて、表面上に沈着した  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  粒子のために白色がかったすなわちチョーク状の仕上げが残った後に、コーティングを磨いて非常に透明な硬い付着性仕上げを与える。塗装された金属表面、例えば自動車、に適用される時には、コーティングは滑らかで且つ光沢があるようになり、既知のワックス仕上げよりはるかに優れた高度に耐性である仕上げを与える。最適の結果のためには、コーティングしようとする表面を予め十分に清浄化することができそしてそれは一般的に必要である。

10

#### 【0054】

上記の一般的な量および割合内で、且つ種々の態様のいずれかで使用される時には、各成分の好ましい量（重量部）は普通は（100重量部の組成物の合計を基準として）下記の範囲に入るであろう：シラン成分（A）約15～約25部のメチルトリメトキシシラン、約1～約5部のフェニルトリメトキシシラン、約0.3～約3部のγ-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン；触媒成分（B）約0.2～約0.5部；シリケート成分（C）約0.2～約1部；ホウ酸成分（D） $\text{H}_3\text{BO}_3$  として約0.1～約1部；固体潤滑剤（E）約2.5～20重量部。

20

#### 【0055】

フィルム生成性および触媒成分に関する量の一般的なおよび好ましい範囲を以上で記載したが、これらの量を必要に応じて増加または減少させること並びに特定の最終用途の最適量は所望する性能により決められるであろうことを当業者は認識するであろう。これに関する、例えば、触媒の量が減少する場合には、粘着性がなくなるまでの時間が増加するであろう。同様に、1種もしくは複数の触媒の量が増加する場合には、これは生ずるコーティングの増加した分解速度、付着性の損失および性能損失をもたらすかもしれない。

#### 【0056】

この態様の組成物は機能的および/または美的効果のための1種もしくはそれ以上の追加添加剤、例えば、紫外線吸収剤、補助溶媒、例えば、アルキレン（例えば、エチレン）グリコールのモノ-低級アルキルエーテルなどをさらに包含できる。

30

#### 【0057】

アルキレン（例えば、エチレン）グリコールのモノ-低級アルキルエーテルの例として、エチレングリコールのモノ- $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -アルキルエーテル類、例えば、モノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル、モノペンチルエーテルまたはモノヘキシルエーテル、好ましくはエチレングリコールのモノエチルエーテルが挙げられる。

#### 【0058】

紫外線吸収剤の例として、例えば、微細粉末形態の、例えば約20nmの平均粒子直径を有する、二酸化チタンが挙げられる。他の無機または有機紫外線吸収剤も、それらが本発明の目的を妨害しない限り、使用することができる。

40

#### 【0059】

一般的には、使用時には紫外線吸収剤の合計量は、成分（A）-（F）の合計重量を基準として、0～約10重量%、好ましくは0～約5重量%、の範囲内に入るであろう。

#### 【0060】

一般的には、使用時にはエチレングリコールのモノ-低級アルキルエーテルの合計量は、成分（A）-（F）の合計重量を基準として、0～約15重量%、好ましくは0～約6重量%、の範囲内に入るであろう。

#### 【0061】

50

下記の実施例は説明用でありそして本発明を何らかの方法で限定することを意図しない。

【0062】

実施例 1

5重量部のフェニルトリメトキシシランおよび2重量部のγ-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランを15重量部のメチルトリメトキシシランを含有する容器に加えそして混合する。混合しながら、0.4重量部のチタン酸テトライソプロポキシを加える。生じた混合物をコンクリートブロックに噴霧により適用することができる。24時間にわたる硬化後に、コーティングを通して水を強制的に送るために必要な圧力は約2400ポンド/平方フィートであるであろう。

【0063】

実施例 2

5重量部のイソブチルトリメトキシシランおよび2重量部のγ-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランを15重量部のメチルトリメトキシシランを含有する容器に加えそして混合する。混合しながら、0.2重量部のチタン酸テトライソプロポキシを加える。生じた混合物をコンクリートブロックに噴霧により適用することができる。24時間にわたる硬化後に、コーティングを通して水を強制的に送るために必要な圧力は約2400ポンド/平方フィートであるであろう。

【0064】

実施例 3

5重量部のフェニルトリメトキシシランを15重量部のメチルトリメトキシシランを含有する容器に加えそして混合する。混合しながら、0.2重量部のチタン酸テトラブトキシを加える。6.5重量部のホウ酸のイソプロピルアルコール中飽和溶液を次に加える。生じた混合物を黄銅上に噴霧して硬い耐腐食性の透明なコーティングを与えることができる。

【0065】

実施例 4

5重量部のフェニルトリメトキシシランを15重量部のメチルトリメトキシシランを含有する容器に加えそして混合し、引き続き0.2重量部のビニルトリアセトキシシランを加えて、コーティング組成物を製造する。

【0066】

実施例 5

5重量部のフェニルトリメトキシシランを15重量部のメチルトリメトキシシランを含有する容器に加えそして混合する。混合しながら、0.2重量部のチタン酸テトラブトキシを加え、そして4重量部の40%シリカとなるまで加水分解されたポリ珪酸エチルおよび0.2重量部のビニルトリアセトキシシランを連続的に(Sequentially)加える。生じた混合物をアルミニウムおよび銅に噴霧、ブラシ塗りまたは浸漬により適用することができる。

【0067】

実施例 6

5重量部のフェニルトリメトキシシランを15重量部のメチルトリメトキシシランを含有する容器に加えそして混合する。混合しながら、0.2重量部のN-(2-アミノエチル)-3-プロピルアミノトリメトキシシランを加え、引き続き0.3重量部のビニルトリアセトキシシランを加える。生じた混合物をアルミニウムに噴霧、ブラシ塗りまたは浸漬により適用することができる。

【0068】

実施例 7

15重量部のフェニルトリメトキシシランを1重量部のジメチルジメトキシシランおよび0.5重量部のジフェニルジメトキシシランの混合物を含有する容器に加える。シラン混合物を混合しながら、0.3重量部のコロイド状水酸化アルミニウムおよび0.2重量部のチタンテトラブトキシドを加える。生じた混合物を銅およびアルミニウムに噴霧して硬

10

20

30

40

50

い耐腐食性の透明なコーティングを与えることができる。

【0069】

実施例 8

1 5 重量部のフェニルトリメトキシシランを 1 重量部のジメチルジメトキシシラン、0.5 重量部のジフェニルジメトキシシラン、および 1.5 重量部の 40% シリカとなるまで加水分解されたポリ珪酸エチルの混合物を含有する容器に加える。0.3 重量部のホウ酸粉末を溶解するまで混入し、引き続き 0.2 重量部のチタンテトラブトキシドを加える。加水分解時に、生じた混合物を銅およびアルミニウム上に噴霧する。

【0070】

実施例 9

1 5 重量部のメチルトリメトキシシラン、1 重量部のジメチルジメトキシシラン、0.5 重量部のジフェニルジメトキシシランおよび 1 重量部のポリ珪酸エチル（40% シリカ）の混合物に、0.3 重量部のチタン酸テトライソプロピルを攪拌しながら加える。充分混合した後に、6.5 重量部のホウ酸のイソプロピルアルコール中飽和溶液を加える。約 1 時間の平衡期間後に、混合物をアルミニウムまたは銅に適用することができる。

【0071】

実施例 10

5 重量部のフェニルトリメトキシシランを 1 5 重量部のメチルトリメトキシシランを含有する容器に加えて混合する。混合しながら、0.2 重量部のチタン酸テトライソプロボキシを加える。生じた混合物をコンクリートブロックに噴霧する。2 4 時間にわたり硬化後に、コーティングを通して水を強制的に送るために必要な圧力は約 2 4 0 ポンド/平方フィートである。

【0072】

実施例 10 A

0.2 部のチタン酸テトライソプロボキシの代わりに 0.3 部のチタン酸テトラブトキシを使用すること以外は実施例 10 の工程を繰り返す。同様な結果が得られるであろう。

【0073】

さらに、反応（約 30 分）後に上記の混合物を黄銅に摩擦または噴霧により適用する。生じたコーティングは塩水噴霧液中で影響を受けずに 4 0 0 0 時間耐えることが可能である。

【0074】

金属アルコレート触媒の量を、例えば、0.4 部に増加させることにより、反応時間をさらに短縮することができる。

【0075】

これらの実施例は、高い固体含有量（すなわち、実施例 10 A における 52%）を有する当該コーティング組成物が非常に有効な組成物を与えることを示す。しかしながら、所望するなら、希釈剤、例えば低級アルコールを、少量、例えば約 10 部まで、加えて組成物の粘度をさらに減ずることも可能であるが、生じたコーティングの性質は、特に比較的高い希釈度では、幾分減少するであろう。

【0076】

希釈剤、例えば低級アルコールを加える場合には、金属アルコレートの添加により最初にシラン類に触媒作用を受けさせ、そして次にアルコールを「スリーボット」システムで加えることが推奨される。希釈剤、例えば低級アルコールを避けるかまたは触媒作用後のみ加えるかという理由は、反応の完了に必要な水のためのシラン類と競争するスカベンジャーとしてアルコールが作用する傾向があることである。

【0077】

実施例 11

5 重量部のメチルトリメトキシシラン、1 5 重量部のフェニルトリメトキシシランおよび 0.3 重量部のチタンテトライソプロボキシドを容器中に導入しそして混合する。次に 0.6 重量部のホウ酸を混合物中に溶解させる。シラン含有混合物中へのホウ酸の溶解後

10

20

30

40

50

に、10重量部の予め40%シリカとなるまで加水分解されたポリ珪酸エチルをそれに加える。混合物を、浸漬により、銅、アルミニウムおよび黄銅片に適用する。48時間にわたる硬化後に、硬化したコーティングに斜交平行陰影を入れ(cross-hatched)そして12% HCl水溶液の中に30分間にわたり浸漬する。片が除去された時にしは観察されない。

【0078】

#### 実施例12

5重量部のフェニルトリメトキシシランを15重量部のメチルトリメトキシシランを含有する容器に加えそして混合する。混合しながら、0.2重量部のN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルシランを加え、引き続き40%シリカとなるまで加水分解されたポリ珪酸エチルを4重量部加える。生じた混合物を、浸漬により、銅、アルミニウムおよび黄銅片に適用する。この組成物に対する酢酸(0.2~0.6重量部)の添加が組成物の貯蔵寿命を延長させるであろう。

【0079】

#### 実施例13

5重量部のフェニルトリメトキシシランを15重量部のメチルトリメトキシシランを含有する容器に加えそして混合する。混合しながら、0.2重量部のチタン酸テトライソプロポキシを加える。最後に、6.5重量部のホウ酸のイソプロピルアルコール中飽和溶液を加える。生じた混合物をアルミニウム上に噴霧する。

【0080】

#### 実施例14

5重量部のフェニルトリメトキシシランを15重量部のメチルトリメトキシシランを含有する容器に加えそして混合する。混合しながら、0.2重量部のチタン酸テトライソプロポキシを加え、引き続き0.2重量部のN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランおよび0.2重量部のビニルトリアセトキシシランを加える。生じた混合物をアルミニウムに適用する。

【0081】

#### 実施例15

15重量部のメチルトリメトキシシランを0.4重量部のジメチルジメトキシシラン、0.1重量部のジフェニルジメトキシシランおよび1重量部の40%シリカとなるまで加水分解されたポリ珪酸エチルの混合物を含有する容器に加えそして混合する。混合しながら、0.4重量部のチタントライソプロポキシドを加える。生じた混合物を銅およびアルミニウムに噴霧する。

【0082】

#### 実施例16

19重量部のメチルトリメトキシシラン、3.3重量部のフェニルトリメトキシシラン、3.3重量部のγ-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、0.2重量部のチタントラクトキシドおよび6.5重量部のホウ酸のイソプロピルアルコール中飽和溶液(ホウ素イソプロポキシド生成用)を一緒にする。生じた混合物を珪酸カリウムコーティング上にコーティングする。水中での168時間の浸漬後に、離層または浸透膨脹(osmotic blistering)は見られない。

【0083】

#### 実施例17

5重量部のフェニルトリメトキシシランを15重量部のメチルトリメトキシシランを含有する容器に加えそして混合する。混合しながら、0.2重量部のチタン酸テトライソプロポキシを加え、引き続き3.7重量部の二硫化モリブデンを加える。生じた混合物をボートのプロペラに噴霧により適用する。72時間にわたる硬化後に、ボートを水中に浸漬しそして駆動させる。コーティングは甲殻動物を落としそして滑らかな表面を維持するための融蝕(ablative)性質を有する。

【0084】

10

20

30

40

50



実施例 18

5重量部のフェニルトリメトキシシランを15重量部のメチルトリメトキシシランを含有する容器に加えそして混合する。混合しながら、0.2重量部のチタン酸テトライソプロポキシを加え、引き続き3重量部のグラファイトおよび3.5重量部のポリテトラフルオロエチレンを加える。生じた混合物をボートの底に噴霧により適用する。72時間にわたる硬化後に、ボートは水中に浸漬可能である。生じたコーティングは季節基準で甲殻動物 (barnacle) の成長に対する耐性を与える。

【0085】

実施例 19

5重量部のフェニルトリメトキシシランを15重量部のメチルトリメトキシシランを含有する容器に加えそして混合する。混合しながら、0.2重量部のチタン酸テトライソプロポキシを加え、引き続き12重量部のグラファイトを加える。生じた混合物を高水準のカルシウムを含有する水を送るパイプの内部に適用してコーティングがカルシウム沈澱を遅らせる能力を検査する。生じた混合物を実施例18の方法でボートの底にも適用する。コーティングは季節基準で甲殻動物の成長に対する優れた耐性を与える。

【0086】

実施例 20

この実施例は、特に腐食性環境における、例えば海浜住居における、ガラス基質、特に窓の塩、白かびおよび結晶形成耐性を与えるために適する調合物を示す。

【0087】

600部のイソプロピルアルコールを含有する容器に、攪拌しながら、24部のメチルトリメトキシシランおよび同量のフェニルトリメトキシシランを加える。この混合物に、6部のポリジエトキシシロキサン (～50%固体) および1部の水酸化カルシウムを加える。混合物が曇ったままとなるまで攪拌を続ける。

【0088】

生じたコーティングをガラス窓基質に、例えばワイピングにより、適用することができる。イソプロピルアルコールの蒸発後に、表面を柔らかい布またはスポンジを用いて、それが滑らかな感触となるまで研磨することができる。厳しい条件下では、追加適用が必要となるかもしれない。表面は (例えば、希釈水性界面活性剤を用いる) 洗浄を必要とするかもしれない。必要なら、残存するコーティングを窓から例えば (例えば剃刀の刃を用いて) 剥離しそして引き続きアルコール (例えば、イソプロピルアルコール) ですすぐことにより除去することができる。

【0089】

この組成物を金属 (例えば、アルミニウム、鋼、亜鉛メッキした鋼) 基質に適用する場合にも、同様な結果が得られる。